

УДК 621.357

Ю.Е. Глухий, А.Ю. Бровин, А.И. Пилипенко

## СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2(\text{RuO}_2/\text{TiO}_2)\text{Ti}$ -ЭЛЕКТРОДОВ В ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ

*Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»*

Исследованы процессы, протекающие на поверхности  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2(\text{RuO}_2/\text{TiO}_2)\text{Ti}$  электродов в области потенциалов 0,6 – 1,3В. Получены циклические вольтамперограммы в хлоридных и сульфатных растворах при различных рН. Предложена схема взаимодействия оксидного слоя шпинели  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  с водой. Показана более высокая стойкость  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ -активного слоя по сравнению с индивидуальным  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в кислых средах.

### Введение

Известно, что пиролитически образованные пленки  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , нанесенные на титановую основу обладают хорошими электрокаталитическими свойствами по отношению к реакции выделения хлора. К тому же покрытия, полученные методом термического разложения, имеют поликристаллическую компактную беспористую структуру. Электрохимические и электрофизические характеристики таких покрытий исследовались в ряде работ [1,2]. Основной целью этих работ было изучение связи между температурным режимом изготовления электродов и особенностями его строения, электропроводностью, коррозионной стойкостью и кинетическими характеристиками анодных процессов на них.

Меньше внимания уделялось процессам, происходящим на поверхности  $\text{Co}_3\text{O}_4$  – покрытий до области потенциалов протекания реакций выделения хлора и кислорода. Протекающие в этой области окислительно-восстановительные реакции и адсорбционные процессы оказывают влияние на состояние поверхности электрода и, следовательно, на состояние активных центров, что в значительной мере может определять электрокаталитические свойства анода.

Одним из основных недостатков оксиднокобальтовых анодов является их низкая коррозионная стойкость в кислых и щелочных электролитах, а так же возникновение переходного сопротивления на поверхности титановой основы. Для решения этих проблем были предложены электроды с активной массой, содержащей смесь оксидов  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{TiO}_2$ , которую наносили на титановую основу с подслоем содержащим минимальные количества рутения.

### Экспериментальная часть

Процессы на  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2(\text{RuO}_2/\text{TiO}_2)\text{Ti}$  электроде были исследованы с помощью метода циклической вольтамперометрии. Измерения проводились в растворах имеющих состав  $(1-x)\text{N NaCl} + x\text{N HCl}$  и  $(1-x)\text{N Na}_2\text{SO}_4 + x\text{N H}_2\text{SO}_4$ . Раствор не содержал растворенного хлора. Величина рН изменя-

лась в пределах от 1 до 3. Температура раствора 24–26 °С. Пленки, содержащие  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{TiO}_2$  в молярном соотношении 1/3, получали термическим разложением покровного раствора, который содержал нитрат кобальта и тетрахлорида титана, при 350–370 °С. В качестве основы использовали титан ВТ-1-0 с нанесенным на поверхность подслоем, содержащим минимальное количество рутения (0,25–0,75 г/м<sup>2</sup>).

### Анализ полученных результатов

При циклировании предложенных электродов в области потенциалов менее положительных стационарного бестокового потенциала ( $E_{\text{ст}}$ ) результаты значительно отличаются от тех, что были получены на  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , нанесенного на титан.

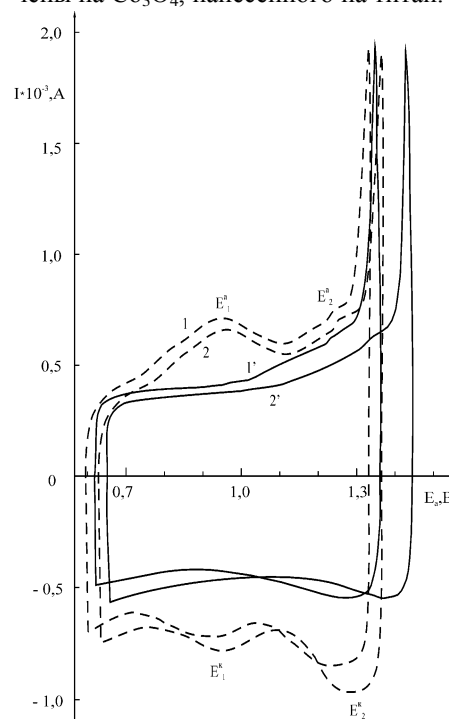
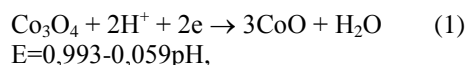


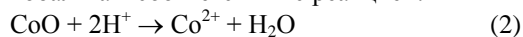
Рис. 1 Циклические вольтамперограммы  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2(\text{RuO}_2/\text{TiO}_2)\text{Ti}$  (1,2) и  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2(\text{RuO}_2/\text{TiO}_2)\text{Ti}$  (1',2') электродов между 0,6 и 1,3В в хлоридном растворе при рН: 1,1' – 1,9; 2,2' – 1,0

На графике для  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2(\text{RuO}_2/\text{TiO}_2)\text{Ti}$  – электродов практически полностью отсутствуют анодный  $E_{\text{a1}}$  и катодный  $E_{\text{к1}}$  пики хорошо фикси-

руемые на  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в области потенциалов 0,8 - 1,0 В. Эти пики для  $\text{Co}_3\text{O}_4$  могут быть объяснены как ускорение при катодной поляризации и торможение при анодной поляризации реакции:

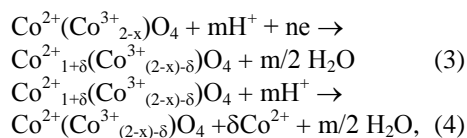


происходящей в рамках гомогенной шпинельной фазы. В дальнейшем возможно растворение оксида кобальта в соответствии с реакцией:



Потенциал катодного пика  $E_1^k$  (рисунок) совпадает с потенциалом реакции (1) во всем диапазоне использованных величин pH электролита.

С учетом кристаллохимического строения шпинели  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  реакции (1) и (2) могут быть представлены в виде:



где  $\delta$  - величина убыли или прироста соответствующих компонентов.

Кроме этого, согласно данным полученных на  $\text{Co}_3\text{O}_4$  при циклировании в диапазоне потенциалов от 0,6 до  $E_{\text{ст}}$  количество электричества, прошедшего в катодном полуцикле  $Q_k$  больше количества электричества анодного полуцикла  $Q_a$ . Причем разница  $Q_k-Q_a$  увеличивается с уменьшением величины pH. Такое поведение оксиднокобальтовых пленочных покрытий хорошо укладывается в рамки приведенных выше реакций (1) и (2), где с уменьшением величины pH потенциал реакции (1) сдвигается в более положительную сторону и скорость реакции растворения CoO увеличивается.

В случае циклирования  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2(\text{RuO}_2/\text{TiO}_2)\text{Ti}$  – электродов разность  $Q_k-Q_a$  в указанном диапазоне потенциалов незначительна, но, как и в случае с  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , она увеличивается с уменьшением величины pH. Еще большие

величины  $Q_k-Q_a$  были получены при выборе начального потенциала циклирования ниже 0,6В. В этом случае на  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и на  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2(\text{RuO}_2/\text{TiO}_2)\text{Ti}$  наблюдались катодные токи значительно превышающие анодные, что можно объяснить увеличением катодного восстановления оксидного слоя, параллельно сопровождающегося переходом катионов  $\text{Co}^{2+}$  в объем раствора.

Анализ полученных результатов подтверждает, что экспериментально полученные пики  $E_1^a$  и  $E_1^k$  соответствуют уравнениям (1) и (2), описывающим процессы разрушения  $\text{Co}_3\text{O}_4$  покрытия. В предложенной нами  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  композиции эти процессы не протекают.

Следует так же отметить, что максимальная разность  $Q_k-Q_a$  наблюдалась на свежеприготовленных электродах. При многократном циклировании состояние поверхности оксидного слоя стабилизируется.

### Заключение

Отсутствие на вольтамперограмме  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2(\text{RuO}_2/\text{TiO}_2)\text{Ti}$  – электродов пиков соответствующих реакциям (1) и (2) позволяет говорить о более высокой стойкости оксидной композиции  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  по сравнению с  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в кислых средах. Это объясняем это вхождением титана в октаэдрическую подрешетку шпинели, с образованием твердого раствора  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ . В пользу такого предположения говорит то, что ионные радиусы  $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$  равны и составляют 0,64 Å.

### Список литературы:

1. Зломанов В. П. Нестехиометрия и реакционная способность неорганических соединений // Соросов. образов. журн. – 2001. – № 5. – С. 29–35.
2. Иванова Н. Д., Болдырев Е. И., Власенко Н. Е., Стадник О. А. Электрохимическое получение наноструктурных оксидных соединений металлов // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии: Зб.наук. праць. – 2005. – 2, вип. 4. – С. 1185–1189.

## THE SURFACE CONDITION OF $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2(\text{RuO}_2/\text{TiO}_2)\text{Ti}$ – ELECTRODE IN CHLORIDE SOLUTIONS

*Yu.E. Gluhii, A.Yu. Brovin, A.I. Pilipenko*

The processes on the surface of  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2(\text{RuO}_2/\text{TiO}_2)\text{Ti}$ -electrode in the potential range of 0.6 - 1.3V studied. Cyclic V-A dependences in chloride and sulfate solutions at various pH were obtained. The reaction scheme of the oxide layer of spinel  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  water offered. Showed higher resistance  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  - active layer as compared to the individual  $\text{Co}_3\text{O}_4$  in acidic environments.

Key words: dimension stable anode, chloride solutions electrolysis, oxides ruthenium-titanium anode, cobaltous oxide.